

Family list**8** family members for: **JP2002075447**

Derived from 6 applications

[Back to JP2002075447](#)

- 1 Electrolyte for lithium sulphur cell and lithium sulphur cell containing the same electrolyte**
Inventor: DUKCHOL HWANG (KR); SOK CHOE UN **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
 (KR); (+1)
EC: H01M10/40E1; H01M10/40E5 **IPC:** H01M4/02; H01M4/40; H01M4/58 (+15)
Publication info: **CN1218422C C** - 2005-09-07
CN1335653 A - 2002-02-13
- 2 Electrolyte for a lithium-sulfur battery and a lithium-sulfur battery using the same**
Inventor: HWANG DUCKCHUL (KR); CHOI YUNSUK **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
 (KR); (+4)
EC: H01M10/40E1; H01M10/40E5 **IPC:** H01M4/02; H01M4/40; H01M4/58 (+14)
Publication info: **EP1176659 A2** - 2002-01-30
EP1176659 A3 - 2006-05-31
- 3 ELECTROLYTE LIQUID FOR LITHIUM-SULFUR CELL, AND LITHIUM-SULFUR CELL USING THE SAME**
Inventor: HWANG DUCKCHUL; CHOI YUNSUK; **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD
 (+4)
EC: H01M10/40E1; H01M10/40E5 **IPC:** H01M4/02; H01M4/40; H01M4/58 (+18)
Publication info: **JP2002075447 A** - 2002-03-15
- 4 ELECTROLYTE FOR LITHIUM SULFUR BATTERY**
Inventor: CHOI SU SEOK (KR); CHOI YUN SEOK **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
 (KR); (+4)
EC: **IPC:** H01M10/40; H01M10/36; (IPC1-7):
 H01M10/40
Publication info: **KR20020008704 A** - 2002-01-31
- 5 ELECTROLYTE FOR LITHIUM SULFUR BATTERY**
Inventor: CHOI SU SEOK (KR); CHOI YUN SEOK **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
 (KR); (+4)
EC: **IPC:** H01M10/40; H01M10/36; (IPC1-7):
 H01M10/40
Publication info: **KR20020008705 A** - 2002-01-31
- 6 Electrolyte for a lithium-sulfur battery and a lithium-sulfur battery using the same**
Inventor: HWANG DUCK CHUL (KR); CHOI YUN SUK **Applicant:**
 (KR); (+4)
EC: H01M10/40E1; H01M10/40E5 **IPC:** H01M4/02; H01M4/40; H01M4/58 (+15)
Publication info: **US2002102466 A1** - 2002-08-01

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075447

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/40
H01M 4/58
H01M 4/60

(21)Application number : 2001-213435

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.2001

(72)Inventor : HWANG DUCKCHUL

CHOI YUNSUK
CHOI SOOSEOK
LEE JEAWOAN
JUNG YONGJU
KIM JOOSOAK

(30)Priority

Priority number : 2000 200042736
2000 200042737Priority date : 25.07.2000
25.07.2000Priority country : KR
KR

(54) ELECTROLYTE LIQUID FOR LITHIUM-SULFUR CELL, AND LITHIUM- SULFUR CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte liquid for lithium-sulfur cell with excellent life characteristics and capacity characteristics, and to provide a lithium-sulfur cell containing the same.

SOLUTION: Sulfur simple substance by 60%, super-P conductive agent by 20%, and poly (vinylacetate) by 20% are mixed in acetonitrile solvent, and the above slurry is coated on an Al current collector on which, carbon is coated, and dried in vacuum. A proper volume of sulfolane/toluene (40/50) electrolyte liquid containing LiSO₃CF₃ by 1M is dropped on a positive pole plate, and a separator is put on the above, and after adding the electrolyte liquid further, a lithium electrode is put on the above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-75447
(P2002-75447A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/40		4/40	
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-213435(P2001-213435)

(22) 出願日 平成13年7月13日 (2001.7.13)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 P 4 2 7 3 6

(32) 優先日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 P 4 2 7 3 7

(32) 優先日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 黄 ▲徳▼哲

大韓民国忠青南道天安市聖城洞508番地

(72) 発明者 崔 允碩

大韓民国忠青南道天安市雙龍洞 (番地なし) 日星アパート507棟401号

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池

(57) 【要約】

【課題】 寿命特性と容量特性の優れたリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池を提供すること。

【解決手段】 60%の単体硫黄, 20%のスーパーP導電剤, 20%のポリ(ビニルアセテート)をアセトニトリル溶媒で混合し, このスラリーをカーボンがコーティングされたAl電流集電体にコーティング, 真空乾燥した。正極板上に1Mの濃度のLiSO₃CF₃のスルホラン/トルエン(40/50)電解液を適量落とし, セパレータをその上に置いて電解液を少しさらに加えた後, その上にリチウム電極を載せた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電常数が20以上である溶媒と、粘度が1.3以下である溶媒と、リチウム塩とを含むことを特徴とするリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項2】 前記誘電常数が20以上である溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ガンマブチロラクトム、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、メタノール、ヘキサメチルホスホルアミド、エタノール及びイソプロパノールからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項3】 前記粘度が1.3以下である溶媒は、メチルエチルケトン、ピリジン、ギ酸メチル、テトラヒドロフラン、ジグライム（2-メトキシエチルエーテル）、1,3-ジオキソラン、メチルアセテート、2-メチルヒドロフラン、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、エチルプロピオネート、メチルプロピオネート、エチルエーテル、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、フルオロトルエン、1,2-ジメトキシエタン、ベンゼン、フルオロベンゼン、p-ジオキサン及びシクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項4】 前記誘電常数が20以上である溶媒の含量は20～80重量%であり、前記粘度が1.3以下である溶媒の含量は20～80重量%であることを特徴とする請求項1または2または3に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項5】 前記電解液が充電時に負極表面に固体電解質フィルムを形成することができる添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項1または2または3に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項6】 前記添加剤がビニレンカーボネート、エチレンサルファイト及びビスマスカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項5に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項7】 前記添加剤の使用量は電解液に対して0.2～10重量%であることを特徴とする請求項5または6に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項8】 前記リチウム塩は、リチウムヘキサフルオロホスフェート（ LiPF_6 ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（ LiAsF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、リチウムトリフルオロメタンスルホンイルミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムトリフルオロスルホナート（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ）からなる群より選択される少なくとも一つの塩であることを特徴とする請求

項1または2または3に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項9】 前記電解液の濃度が0.5～2.0Mであることを特徴とする請求項1または2または3に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項10】 リチウム金属、リチウム含有合金、リチウム/不活性硫黄の複合電極、リチウムイオンを可逆的にインターカレーションすることができる化合物及びリチウムイオンと表面で可逆的に酸化還元反応することができる化合物からなる群より選択される負極活物質を含む負極と；誘電常数が20以上である溶媒、粘度が1.3以下である溶媒及び電解液を含む電解液と；硫黄元素、 Li_2S_n （ $n \geq 1$ ）、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー（ $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ ； $x=2.5 \sim 5.0$ ， $n \geq 2$ ）からなる群より選択される一つ以上の硫黄系列物質を含む正極活物質及び電氣的に導伝性物質を含む正極とからなることを特徴とするリチウムサルファ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池に係り、特に、誘電常数が大きい溶媒と粘度が低い溶媒とを混合して製造されるリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の急速な発展によって2次電池の需要が増加している。携帯用電子機器の軽薄短小の傾向に対応することができる高エネルギー密度の電池開発への要求は高まる一方であり、このような要求に対応するためには、低価格で安全かつ環境保護にも十分配慮した電池の開発が急務である。

【0003】このような要求を満たす多様な電池の中で、リチウムサルファ電池は現在まで開発されている電池のなかでもエネルギー密度の面で最も有望である。活物質として用いられるリチウムのエネルギー密度が3830mAh/gであり、硫黄（ S_8 ）のエネルギー密度が1675mAh/gであって、用いられる活物質自身が値段も安く環境親和的な物質であるからである。しかしながら、リチウムサルファ電池システムとして常利用に成功した例はまだないのが実情である。

【0004】リチウムサルファ電池の常用化を困難にしている理由としては、まず硫黄を活物質として使用すると、投入された硫黄の量に対する電池内電気化学的酸化還元反応に参与する硫黄の利用率が低くなるため、電池容量が非常に低いということが挙げられる。

【0005】また、酸化還元反応時に硫黄が電解質へ流出して電池寿命が劣化し、適切な電解液を選択しなかった場合、硫黄の還元物質であるリチウムサルファイド（ Li_2S ）が析出して、それ以上の電気化学反応に参与できなくなる。

【0006】米国特許第6,030,720号では主溶媒が $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ （ここで n は2~10であり、 R はアルキルまたはアルコキシグループである）、溶媒はドナーナンバー（donor number）が15以上である混合溶媒を用いる。また、クラウンエーテル（crown ether）、クリプタンド（cryptand）、ドナー溶媒のうちの少なくとも一つを含む溶媒を含む液体電解液を使用しているが、この電解液は放電した後に結果的にカソライト（catholyte）になる電解液である。上記特許には、電極間のセパレーションディスタンス（separation distance）が400 μ m以下でなければならないと記載されている。

【0007】また、米国特許第5,961,672号では、リチウム金属負極にポリマーフィルムをかぶせて（上塗りして）寿命と安全性を改善するために、1Mの $LiSO_3CF_3$ を含む1,3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタンが50/20/10/20の割合で混合された溶液を電解液として使用したことを開示している。

【0008】なお、米国特許第5,523,179号、米国特許第5,814,420号及び米国特許第6,030,720号では、上記の問題点を解決するための技術的改善方向を提示している。

【0009】一方、リチウム金属を負極として使用すると電池寿命の劣化を解決しなければならないという問題点がある。

【0010】その原因としては、まず充放電が進行するとリチウム金属表面から析出して成長するデンドライトが正極表面と接触し電池を短絡させるため、それ以上電池としての機能を行うことができず、また、リチウム表面と電解液との反応で引き起こされるリチウムの腐食により電池容量が減少する。

【0011】このような問題点を解決するために、米国特許第6,017,651号、米国特許第6,025,094号及び米国特許第5,961,672号などでは、リチウム電極の表面に保護膜を形成する技術を開示している。

【0012】上記のリチウム保護膜が良好に作動するための前提条件としては、リチウムイオンの出入りは自由に行われるようにしながらも、リチウムと電解質との接触を防止しなければならないことである。しかしながら、現在まで知られた方法はいくつかの問題点を抱いている。

【0013】殆どのリチウム保護膜は、電池が組立てられた後に電解液の中の添加剤とリチウムとの反応によってリチウム保護膜が形成されるようにしたものであるが、この方法はその膜の形成が緻密でないため、隙間を介して相当量の電解液がリチウム金属に浸透して接触する恐れがある。

【0014】また、窒素プラズマをリチウム表面で反応させてリチウムナイトライド（ Li_3N ）層をリチウム表面に形成させる方法があるが、この方法も粒界を通して電解液の浸透が可能であり、リチウムナイトライドが水分に弱いいためその層が分解されやすく、何よりもポテンシャルウィンドー（potential window）が低い（0.45V）、実際に用いられることは難しいという問題点がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、寿命特性と容量特性の優れたリチウムサルファ電池用電解液を提供することにある。

【0016】本発明の他の目的は、上記電解液を用いたリチウムサルファ電池を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】前述した課題を達成するために本発明は、誘電率が20以上である溶媒と、粘度が1.3以下である溶媒と、リチウム塩とを含むことを特徴とするリチウムサルファ電池用電解液である。

【0018】リチウムサルファ電池は、一般に硫黄化合物である活性硫黄（active sulfur; S_8 ）、リチウムサルファイド（ Li_2S ）、リチウムポリサルファイド（ Li_2S_n , $n=2, 4, 6, 8$ ）を正極活物質として使用しており、このような正極活物質をよく溶解させる溶媒を電解液として使用しなければならない。

【0019】リチウムサルファ電池の充放電の進行中に現れる硫黄化合物のうち、硫黄は極性が小さく、リチウムサルファイドやリチウムポリサルファイドは極性が大きいイオン性化合物である。従って、このような物質をよく溶解させるための適切な溶媒を選択することが重要である。

【0020】また、電解液は高温特性及び低温特性が優れていなければならないため、氷点が低く、沸点が高いだけでなく、リチウム塩に対する溶解度やイオン伝導性が優れていなければならない。

【0021】一般に前記の条件を満たすことができる単一溶媒は殆どないので、通常は2から4種の混合溶媒を用いる。

【0022】本発明では誘電率が大きい溶媒と粘度が低い溶媒とを混合して用いる。この誘電率は20以上（単位は真空の誘電率を1とする）であり粘度は1.3以下（単位はセンチポアーズ、cP）であるのが好ましい。

【0023】この誘電率が大きい溶媒は、溶媒の極性が大きい、イオン性化合物であるリチウムサルファイド（ Li_2S ）、リチウムポリサルファイド（ Li_2S_n , $n=2, 4, 6, 8$ ）をよく溶かすことができる。このような溶媒としてはエチレンカーボネート、ブ

ロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ガンマブチロラクトム、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、メタノール、ヘキサメチルホスホルアミド、エタノール及びイソプロパノールからなる群より選択される少なくとも一つを用いることが好ましい。

【0024】この誘電常数が大きい溶媒は粘度が大きいので、これを緩和させるために本発明では粘度が1.3以下の低い溶媒を混合して用いる。このような溶媒としては、メチルエチルケトン、ピリジン、ギ酸メチル、テトラヒドロフラン、ジグライム（2-メトキシエチルエーテル）、1,3-ジオキソラン、メチルアセテート、2-メチルヒドロフラン、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、エチルプロピオネート、メチルプロピオネート、エチルエーテル、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、フルオロトルエン、1,2-ジメトキシエタン、ベンゼン、フルオロベンゼン、p-ジオキサン及びシクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも一つを用いることが好ましい。

【0025】また、誘電常数が大きい溶媒は20~80重量%を用いることが好ましく、粘度が低い溶媒は残部の80~20重量%を用いることが好ましい。電解液特性を改善するためには前記範囲にあることが好ましい。例えば、誘電常数が大きい溶媒は粘度が大きいので、80重量%を超過して使用すると放電量が急激に減少する現象が発生するという問題点がある。また、誘電常数が大きい溶媒は極性が大きいので、極性の弱いセパレータにはよく含浸しない傾向がある。これもまた誘電常数が大きい溶媒を80重量%以上用いる場合に放電量が減少する理由のうちのひとつとなる。

【0026】本発明の電解液に用いられた溶媒は溶媒の粘度と誘電常数を考慮して選択されたものである。誘電常数が20以上である溶媒は極性が大きくて電解液としては非常に良い条件となるが、粘度が大きいという短所があり、粘度が1.3以下である溶媒は極性はそれほど大きくないが粘度が低いという長所がある。従って、このような溶媒のうちのある一つを過剰に用いることは好ましくなく、1:1の比で用いることが好ましい。

【0027】本発明に用いられる電解塩の例としては、リチウムヘキサフルオロホスフェート（ LiPF_6 ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（ LiAsF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムトリフルオロスルホネート（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ）などを用いることができるが、これに限られるわけではない。前記電解塩の濃度は0.5~2.0Mであるのが好ましい。

【0028】一方、本発明ではこのような電解液に、負極の表面に固体電解質フィルム（SEIフィルム）を形

成することができる添加剤をさらに添加することにより、リチウムサルファ電池の寿命を改善することができる。

【0029】また添加剤としては、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイト（ethylene sulfite）及びビスマスカーボネートからなる群より選択される少なくともひとつであることが好ましい。

【0030】このような添加剤は電解液に対して0.2~10重量%を用いることが好ましい。添加剤の量が0.2重量%未満であれば添加効果が微小であって好ましくなく、10重量%を超過すれば添加剤の値段が高くなるだけであって、その効果がさらに良くなることはないので好ましくない。

【0031】リチウムサルファ電池において電池を充放電する場合電池寿命に影響を与える要素のうちの一つは、負極のリチウム金属の表面にデンドライトが形成されることである。充放電が反復される中でリチウム金属表面に生成されるデンドライトは電池短絡の原因となるだけでなく、電池寿命にも悪影響を与えるようになる。

【0032】本発明の電解液に含まれる添加剤は、このようなデンドライトの形成を抑制することができるように、負極表面にSEIフィルムがよく形成されるようにすることにより電池の寿命特性を向上させる。つまり、充電時に負極表面で電解液が分解されると共にSEIフィルムが生成されてデンドライトの形成を抑制する役割を果たし、負極表面での寄生反応を抑制して寿命向上に効果がある。

【0033】本発明ではこのような電解液を含むリチウムサルファ電池を提供する。本発明のリチウムサルファ電池の負極活物質としては、リチウム金属、リチウム含有合金、リチウム/不活性硫黄の複合電極、リチウムイオンを可逆的にインターカレーションすることができる化合物及びリチウムイオンと表面で可逆的に酸化還元反応することができる化合物を用いることが好ましい。

【0034】このようなリチウム含有合金としては、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/錫合金がある。リチウムサルファ電池は充放電する過程で正極活物質として用いられる硫黄が不活性物質に変化して、リチウム負極表面に付着することができる。このように不活性硫黄（inactive sulfur）は、硫黄が多様な電気化学的または化学的反應を経て正極の電気化学反応にそれ以上参加できない状態の硫黄をいい、リチウム負極表面に形成された不活性硫黄はリチウム負極の保護膜としての役割を果たす長所もある。従って、リチウム金属とこのリチウム金属上に形成された不活性硫黄との複合電極を負極として使用することもできる。リチウムイオンを可逆的にインターカレーションすることができる物質は、炭素物質であってリチウムイオン二次電池で一般に用いられる炭素負極活物質はいずれのものでも用いることができ、その代表としては結晶質炭素、非晶質

炭素があり、またはこれらを共に用いることができる。リチウムイオンと可逆的に酸化還元反応することができる化合物としては、チタニウムナイトレート、シリコン化合物を挙げることができるが、これに限られるわけではない。

【0035】また、本発明は、リチウム金属、リチウム含有合金、リチウム／不活性硫黄の複合電極、リチウムイオンを可逆的にインターカレーションすることができる化合物及びリチウムイオンと表面で可逆的に酸化還元反応することができる化合物からなる群より選択される負極活物質を含む負極と；誘電常数が20以上である溶媒、粘度が1.3以下である溶媒及び電解塩を含む電解液と；硫黄元素、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$ ； $x=2, 5 \sim 50, n \geq 2$) からなる群より選択される一つ以上の硫黄系列物質を含む正極活物質及び電氣的に導伝性物質を含む正極とからなることを特徴とするリチウムサルファ電池を提供する。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施例を提示するが、下記の実施例は本発明の理解を助けるため*

	電解液	寿命特性 (100回/初期)%	初期放電容量 (mAh/g)
実施例1	スルホラン/トルエン(40/60)	52	612
実施例2	スルホラン/n-プロピルアセテート (40/60)	56	612
実施例3	エチレンカーボネート/ジメトキシエタン (40/60)	55	617
実施例4	プロピレンカーボネート/2-メチルテトラヒドロフラン(50/50)	63	625
比較例1	1,3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタン (50/20/10/20)	44	571

【0039】実施例1から4と比較例1（米国特許第5,961,672号で開示された電解液を用いて組立てられたもの）とを比較すれば、比較例1で製造された電池の初期放電容量が571mAh/gであって、実施例1から4によって製造された電池の初期放電容量より7～9%程度少なく、寿命特性もまた実施例1から4の電池が比較例1に比べて約8～16%程度増加した。これは実施例では誘電常数と極性の大きい溶媒が放電中に生成されるリチウムポリスルファイドの溶解度を増加させた反面、比較例の電解液成分は極性が大きい溶媒（スルホラン）が10%しかないため、放電中に生成されるリチウムポリスルファイドの溶解度が落ちたからである。

【0040】実施例1と2を比較してみれば、粘度が低い溶媒としてどの溶媒を用いるかによって電池性能に多

*に提示されるものであって、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0037】実施例1から4及び比較例1

60%の単体硫黄、20%のスーパーP導電剤、20%のポリ（ビニルアセテート）をアセトニトリル溶媒の中で混合してスラリーが完全に混ざるまで混合した後、このスラリーをカーボンがコーティングされたA1電流集電体にコーティングした。コーティングされた正極板を組立てる前に12時間以上真空下で乾燥した。正極板と真空乾燥されたセパレータをグローブボックスに移した。正極板の上に1M濃度の $LiSO_3CF_3$ を塩として使用する、表1に示したような組成の電解液を適量落とした。セパレータをその上に置いて電解液を少しさらに加えた後、その上にリチウム電極を載せた。組立てられた電池を常温で24時間放置した後、カットオフ電圧が1.5～2.8Vであるという条件で0.1Cで1回、0.2Cで3回、0.5Cで5回、1.0Cで100回の充放電を実施した。本実施例及び比較例で用いられた電解液の組成と充放電実施結果を表1に示した。

【0038】表1

少差が出ることがわかる。トルエンは誘電常数が2.6であり、n-プロピルアセテートは誘電常数が6.0であって、粘度はほぼ似ているが極性がより大きいn-プロピルアセテートの方がイオン伝導性がさらに良いためであると判断される。実際に電解液を製造する時、電解塩はn-プロピルアセテートにはよく溶けるがトルエンにはよく溶けない。

【0041】実施例5から7及び比較例2

下記表2の組成を有する電解液を用いたことを除いて、上記実施例1から4と同様な方法で電池を組立てた。組立てられた電池を常温で24時間放置した後、カットオフ電圧1.5～2.8Vの電圧範囲で0.1Cで1回、0.2Cで3回、0.5Cで5回、1.0Cで100回充放電を実施した。その結果を表2に示した。

【0042】表2

	電解液	添加剤	寿命特性 (100回/初期)%	初期放電容量 (mAh/g)
実施例5	スルホン/トルエン (40/60)	ビニレンカーボネート (2重量%)	60	632
実施例6	スルホン/トルエン (40/60)	エチレンサルファイト (2重量%)	59	640
実施例7	スルホン/トルエン (40/60)	ビスマスカーボネート (2重量%)	52	625
比較例2	1,3-ジオキソラン/ ジグライム/スルホン/ ジメトキシエタン (50/20/10/20)	ビニレンカーボネート (2重量%)	55	568

【0043】ビニレンカーボネートを含有しない比較例1とビニレンカーボネートを含有した比較例2と比較してみれば、添加剤として形成されたSEIにより寿命が44%から55%に約11%増加したが、初期放電容量は増加しなかったことがわかる。これにより、電池の容量増大は電解液組成に多くの影響を受けることが分かる。

【0044】本発明による電解液組成を有し、添加剤を含有した実施例5から7を見れば、同じ電解液を用いるが添加剤のない実施例1に比べて、寿命特性と初期容量特性が同等以上であることが分かる。これは上記実施例5から7の電解液に含まれている添加剤が、充電時にリチウム負極表面にSEIを形成してデンドライトの形成を抑制し、リチウム負極表面での副反応を抑制したためであると判断される。

【0045】以上、本発明にかかるリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限*

* 定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかでありそれについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【0046】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明によれば、寿命特性と容量特性の優れたリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池を提供することができる。

【0047】本発明の電解液を用いて製造されたりチウムサルファ電池は、初期放電容量及び寿命特性が向上したことが分かる。まず、電解液本体の組成を比較した場合には米国特許第5,961,672号より本発明の方が寿命において著しく改善され、次に本発明の電解液本体のみと添加剤追加を比較した場合には本体のみに比べて添加剤追加の方が改善され、上記米国特許追試品に比して、本願発明の最も良い物は、寿命において3分割、容量において1分割改善された。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01M 4/60

識別記号

F I

H01M 4/60

ターコード(参考)

(72)発明者 崔 水石

大韓民国忠青南道天安市白石洞(番地なし)現代アパート105棟1002号

(72)発明者 李 濟玩

大韓民国忠青南道天安市寧城洞47-24番地

(72)発明者 ジョン ヨンジュ

大韓民国大田市儒城区松江洞(番地なし)松江マウルアパート202棟602号

(72)発明者 金 周石

大韓民国忠青南道天安市聖城洞508番地

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK01 AL06 AL07

AL08 AL12 AL18 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 DJ09 HJ01

HJ10 HJ16

5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA01

CB07 CB08 CB09 CB12 CB29

DA13 EA08 EA09 EA10 EA22

HA01 HA10 HA16